



特集記事・12

材料の明日を拓く表面・界面の制御・評価技術

放射光を用いた 最先端ナノ界面評価技術とその応用

Advanced Nano-interface Characterization Using Synchrotron Radiation and Its Application

尾嶋正治

Masaharu Oshima

東京大学 大学院工学系研究科
応用化学専攻 教授*

1 はじめに

放射光は1947年に米国の電子シンクロトロン（円形加速器）で初めて観測されたが、その後第2世代の放射光専用光源、第3世代の高輝度光源へと発展し、今や生命科学や物質科学の研究開発になくてはならないものになった。特に、放射光を用いた表面・界面研究は主に半導体表面・界面や触媒表面をターゲットにして進められてきたが、最近の放射光の高輝度化、および光電子分析器やX線検出器の高感度化、高分解能化と相俟って大きな発展を遂げてきている¹⁾。図1に放射光の輝度変化を示すが、ここ30年で約21桁もの輝度向上が達成されている。ここで言う輝度とは、単位時間、電子ビームの単位面積、電子ビームの単位角度、0.1%エネルギー幅で規格化した放射光密度で、(1)式で表される。

$$\text{輝度} = \text{Brilliance} = \frac{d^4N}{dt \cdot d\Omega \cdot dS \cdot d\lambda / \lambda} \dots\dots\dots (1)$$

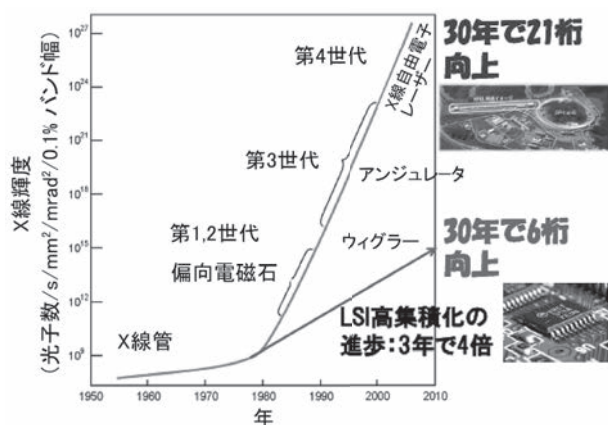


図1 放射光の輝度向上とLSI高集積化(相対比較)

一方で次世代の大規模集積回路（LSI）の開発は3年で4倍というスピードで進んでおり、ゲート絶縁膜の膜厚は1-2nmと極薄化しているために、界面構造を調べるという点では放射光光電子分光が最適な解析ツールとなっている。しかし、ゲート長は数10nmと極微細化している²⁾ために、微小領域の解析という点では放射光の空間分解能がデバイスの微細化に追いついていないというのが現状である。また、次世代の超高記録密度磁気ディスク（HDD）システムにおいては、超高感度なトンネル磁気抵抗効果（TMR）ヘッドの開発が急務であり、トンネル絶縁膜（1-2nm厚さ）と電極層との界面を原子オーダーの精度で解析することが強く求められている。この電極層に完全スピン偏極強磁性体であるハーフメタルを用いたTMR素子の研究開発においては、界面欠陥が原因となる界面磁気特性の劣化によって理論予測から大きく離れた特性しか得られていないのが現状である³⁾。またバンド絶縁体であるLaAlO₃とSrTiO₃との界面では、電荷移動に伴うTiの価数変化によって界面金属状態の出現が報告されている⁴⁾。これは遷移金属酸化物特有の新しい界面現象であり、これを活用した新しいデバイス開発が期待されている。このように次世代デバイス開発では「界面を制御」することの重要性はますます高まっている。

そこで著者らは高輝度放射光を用いた最先端ナノ界面評価技術の開発をめざして研究を行ってきた。具体的には軟X線放射光を用いた結晶成長+*in situ*角度分解光電子分光、X線吸収分光および光電子顕微鏡の開発によりナノ構造の界面電子状態を原子オーダーの分解能で解析することをめざしている。これらの最先端ナノ界面評価技術をLSIゲート絶縁膜、磁気記録薄膜、抵抗変化不揮発メモリ、および燃料電池用触媒に適用し、いわゆる「低炭素社会の実現」に向けたグリーンナノデバイスの開発に貢献しようと考えている。こ

* 東京大学放射光連携研究機構、JST-CREST

の解説では、1) 極低消費電力LSI用ゲート絶縁膜の解析、2) 抵抗変化型不揮発メモリの解析、3) 白金を使わない新しい燃料電池用電極触媒の解析、について紹介する。いずれも、ナノ界面の電子状態・化学構造を解析した結果に基づいて素子性能向上および機能制御を行うことが極めて重要なケースである。さらに今後の展望として、最先端ナノ界面評価技術の新しい展開についても議論していきたい。

2 放射光光電子分光によるLSIの解析

LSIの研究開発において、重要なテーマの1つはLSIの心臓部であるゲート絶縁膜の開発である。現在の絶縁膜は、わずか2nmぐらいの薄い膜の中にSiO₂(N)、HfO₂が積層され、電極との界面にもさらにLa-O、Al-Oなどの層を挿入した複雑な構造をしている。

このゲート絶縁膜中組成分布や化学結合状態の深さ方向分布を測定するためには、光電子の脱出深さ(軟X線励起の場合には1-2nm)を取り出し角度可変で変化させることで深さ方向の情報に変換することが必要である。光電子強度は式(2)で表される。

$$F(s) = \int_0^{\infty} f(t) \exp(-st) dt \dots\dots\dots (2)$$

ここで t は深さ、 s は光電子取り出し角度に依存した脱出深さ($=1/\lambda \cos \theta$)、 λ は光電子脱出深さ、 $F(s)$ は角度分解光電子強度、 $f(t)$ は深さ方向組成分布である。実験で求まるのは $F(s)$ の組み合わせであるので、Laplace変換で表される式(1)から逆Laplace変換を行って深さ分布 $f(t)$ を求める必要がある。著者らはこの解析プログラムを新しく開発し、他の手法(例えばRBSやSIMS)で求めた分布との比較を行って完成度を高めてきた⁵⁾。放射光光電子分光の優れたところは、元素分布だけでなく、化学結合状態(TiN、TiSi、TiO、TiO₂など)を識別した深さ分布が求まるという点である。まず、TiN電極/HfSiON/SiO₂/Si基板試料の深さ方向分布を測定し、TiN/HfSiON界面にTiSix、HfNが分布していることを初めて見いだした。

しかし厚い電極が堆積している実デバイスを解析するためには、裏面からSi基板を除去(エッチング)し、角度分解光電子分光測定を行って深さ分布に変換する必要がある。図2に解析結果を示す。断面TEMでは熱処理前と熱処理後で全く構造が変わらないのに対して、TiN/HfSiON界面に挿入したLa-O層が熱処理でSiO₂層まで拡散していることが明瞭に分かった。さらに、La₂O₃/SiO₂界面で0.3eVのピークシフトが観測され、この界面ダイポールが実効仕事関数の0.3eV変調

の原因であることを見いだした⁶⁾。これは、FETをonにする電圧(V_{th})が0.3Vシフトしていることとよく対応している。

一方、ピンポイントで絶縁膜中深さ方向分布を測定するため、著者らは、Fresnel zone plate (FZP: 一種の円形回折格子)を用いて放射光ビームを約100nm以下にし、ナノ領域角度分解光電子分光測定を行っている。図3にナノ分光法の位置づけを示す(他分光法については最新の情報になっていない可能性もあることを承知して頂きたい)。従来の実験室系マイクロXPSでは10-20 μ m程度の空間分解能しか得られていないが、本研究では100nm以下の空間分解能でエネルギー分解能約200meVのピンポイント光電子分光が実現した。目標は図中赤丸で示す50nm以下のナノビームで、50meVのエネルギー分解能を持つピンポイント角度分解光電子分光、3次元マッピングである⁷⁾。これにより、ナノデバイス故障解析、動作原理解明に貢献できるものと期待している。

3 省エネ型環境デバイスの開発—抵抗変化スイッチ素子

低炭素社会をめざして各種電子デバイスの低消費電力化が急ピッチで進められている。現在NAND型フラッシュメモリの大容量化が急速に進んでいるが、動作速度(特に消去)が遅い、高い電圧(約12V)が必要、という問題点がある。2009年国際半導体技術ロードマップ(ITRS2009)²⁾ではこれに換わる新しい不揮発メモリとして抵抗変化スイッチ素子(ReRAM)の開発がEmerging Research Devices (ERD)として初めて採り上げられた。しかし、これについては動作メカニズムが不明という問題があった。

そこで、著者らは様々なタイプのReRAMについて体系的なメカニズム解明をめざして放射光利用解析を行っている

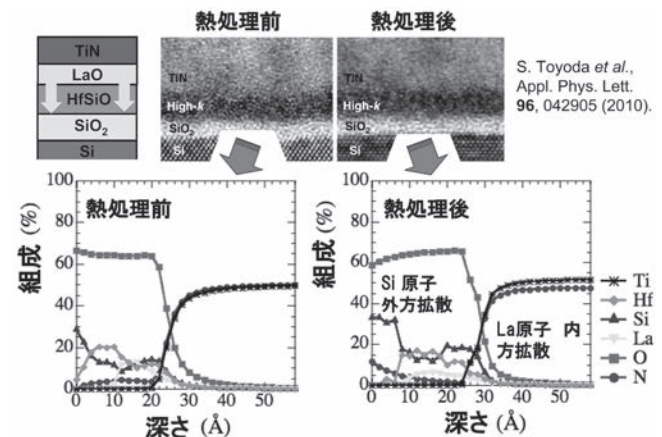


図2 LSIゲートスタック構造の裏面研磨深さ方向分布解析
熱処理前後試料の断面TEM像と放射光光電子分光で決めた深さ方向分布

る。その一例がCuO絶縁膜の上にPt電極を付けた構造のReRAMである。この抵抗変化現象を放射光光電子顕微鏡(電子レンズ投影方式)で解析した。両Pt電極間に数V~数十Vの電圧を印加すると抵抗が大きく減少するが、この表面のSEM像と光電子顕微鏡像を調べたところ、図4に示すように、CuO絶縁膜にフィラメント状の電流パスが形成され、CuOがCu、Cu₂Oまで還元されて電気抵抗が減少することを見いだした⁸⁾。

この光電子顕微鏡PEEMは投影型の顕微鏡で、図4のイメージは放射光のエネルギーを変化させて「CuOの吸収エネルギーの放射光で撮影した画像」で「Cuの吸収エネルギーの放射光で撮影した画像」の割り算を行ったもので、Cu還元状態が強調されている。前章で述べた走査型光電子分光ではナノビームを試料上で走査し、高いエネルギー分解能で光電子分光を行うのに対して、このPEEMは約22nmという優れた空間分解能を持っているものの、エネルギー分解能は高くない。

一方、電気抵抗の変化という点では、遷移金属酸化物は超伝導、超巨大磁気抵抗などユニークで豊かな物性を示す物質として大きな注目を集めている。著者らはレーザーMBE(分子線エピタキシー)を用いて原子オーダーで制御した薄膜作製を行い、この表面・界面を*in situ*角度分解光電子分光で

解析するシステムを開発し⁹⁾、様々な組み合わせのヘテロ界面を解析してきた。一例として、絶縁膜と絶縁膜を組み合わせる界面に金属伝導層が作られるメカニズムを解明した結果を図5に示す。SrTiO₃基板(バンドギャップが大きなn型半導体)上にLaAlO₃薄膜(絶縁体)を堆積すると、LaO層(正に帯電)を最初に堆積した場合は界面に金属伝導層ができるのに対して、AlO₂層(負に帯電)の場合には絶縁状態のままであった。この原因を解明するため、SrTiO₃基板中Ti 2*p*光電子ピークの結合エネルギーを調べたところ、LaO層堆積によってTi 2*p*が深くなる、つまりバンドが界面に向かって下方に曲がっていることを見いだした。これは、LaO層の正電荷によってSrTiO₃基板中の多数キャリアである電子が界面に引き寄せられて電子蓄積が起こったことを示しており、この効果で金属伝導層が形成されたことが分かった¹⁰⁾。この現象は、次世代不揮発メモリー開発のヒントになるものと期待される。

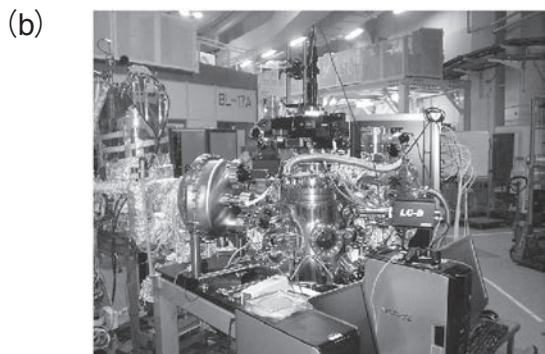
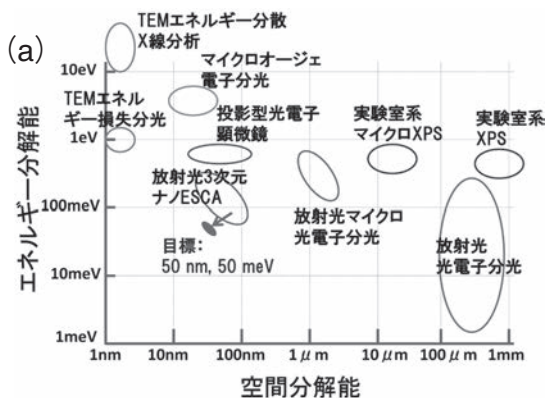


図3 (a) 微小部分分析の空間分解能とエネルギー分解能
(b) 放射光ナノビーム利用3次元ナノESCA装置
(空間分解能50nm、エネルギー分解能50meVをめざしている)

投影型光電子顕微鏡(電子レンズ)で微小領域の化学結合を解明

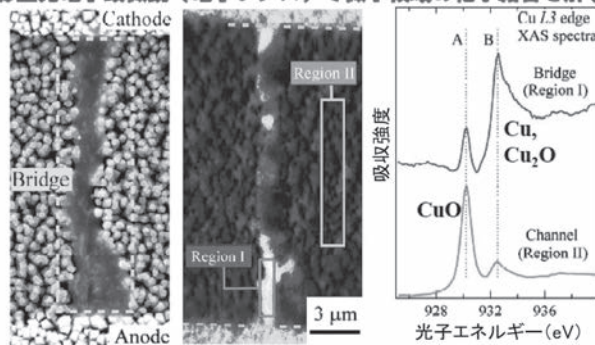


図4 Pt電極/CuO 薄膜/Pt電極構造の抵抗変化RAMにおける導電パスの光電子顕微鏡像。導電パスの正体はCuOが還元されたCu導線

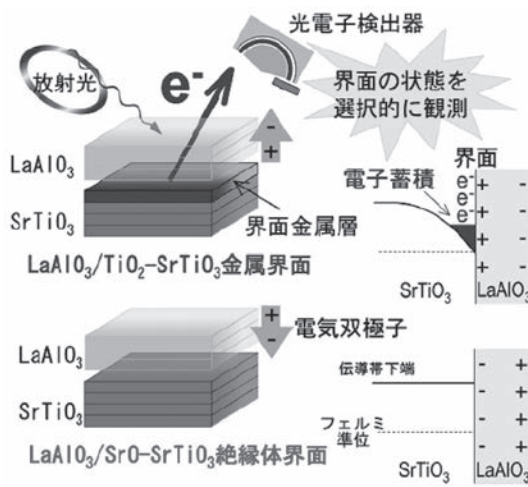


図5 LaAlO₃/SrTiO₃系絶縁物・絶縁物界面に生成した界面金属層のメカニズム解明
*In situ*光電子分光により界面での電子蓄積層形成を確認

今後の展望としては、素子動作中の化学状態変化をリアルタイムで観測すること、さらに、パルス電界で数10nsecの高速スイッチする様子を観測する技術開発が強く求められている。

4 次世代燃料電池用 カーボンナノ材料の解析

燃料電池は、グリーンイノベーションにおいて大きな注目を集めている分野である。現在実用化されている固体高分子形燃料電池は80℃～90℃の温度で運転されているが、特に正極での酸素還元反応（酸素とプロトンと電子で水を作る反応）の速度が極めて遅いため、電極触媒に白金を多く使うが、高価でかつ埋蔵量が限られていること、また白金ナノ粒子が凝集して表面積を減らすこと、および高分子電解質膜を劣化させること、などの問題があるため、劣化の少ない新しい電極触媒の開発が強く求められていた。また、電池の化学反応は三相界面で起きる、と言われており、気相/触媒表面/アイオノマーの界面を制御することが必要である。

群馬大の尾崎ら¹¹⁾は、白金代替触媒としてナノシェル構造をした炭素触媒（カーボンアロイ触媒）を合成し、白金無しの燃料電池が可能であることを示した。そこで、著者らはこのカーボンアロイ触媒が何故高い活性を持つのかを放射光光電子分光とX線吸収分光を用いて解析した¹²⁾。N、C、Co、Feなどの内殻準位を光電子分光で、また各元素が関与するLUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) をX線吸収分光で測定した。さらに生成した内殻準位の空孔に価電子帯、あるいはHOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) から脱励起する様子を発光分光で観測することで、価電子帯の部分電子状態 (PDOS) を測定した。

図6 (a) にカーボンアロイ触媒のTEM像を示すが、グラフェン層が約0.35nmの間隔で積層していることが分かる。この触媒中に含まれている窒素を光電子分光で調べたところ、窒素はわずか0.5～1%しか含まれていないが、図6 (b) に示すようにピリジン型の窒素、ピロール型の窒素、グラファイト置換の四級窒素、そして酸素と結合した窒素、という4種類の化学構造 (図6 (c)) に分けられることが分かった。我々は活性の高いカーボンアロイ触媒にはグラファイト置換窒素が多いこと突き止めた¹³⁾。

一方、池田ら¹⁴⁾はカーボンアロイ触媒の活性点を量子化学計算で調べ、図6 (d) に示すグラフェン構造のジグザクエッジが活性点として働き、さらに窒素で置換することで先端の炭素原子に酸素分子が吸着しやすいことを明らかにした。さらにHuangらはこの先端炭素原子の状態密度 (DOS) を計算し、ジグザクエッジに窒素が入っていない場合にはアッ

プスピン電子のDOSはフェルミ準位のすぐ近くでoccupiedに、またダウンスピン電子のDOSはunoccupiedになっているのに対して、窒素を添加すると両方のスピンのDOSがoccupiedになって酸素分子に電子を与えやすくなっているため、活性点として働くことを見いだした¹⁵⁾。

このエッジ状態はC 1s→ π^* のX線吸収スペクトルで明瞭に観測され、高い触媒活性を持つカーボンアロイ触媒を作るには「窒素の化学構造とエッジ状態の出現」の2つがポイントであることを明らかにした。この結果を触媒調整にフィードバックし、白金に近い特性を示すカーボンアロイ触媒の合成が実現した¹⁶⁾。すなわち、開始電圧1.03V、出力密度0.56W/cm²という燃料電池が実現した。この活性点の数は1,000個に1個以下であるため、まだ白金触媒の数分の1程度であるが、窒素添加をさらに効率よく行えば白金触媒を凌駕する可能性があることを示唆している。

これらは乾燥した触媒を超高真空中で解析した結果であり、強い酸性のアイオノマーと混合した状態や、実際の燃料電池における発電中の状態とは大きく異なる。そこで著者らは真の触媒界面の状態を解析するため、photon-in/photon-outの発光分光実験で生きた触媒界面を調べる仕組みをSPring-8東大ビームラインに建設中である。エネルギー分解能数10meVで化学状態の変化を調べることで、白金を凌駕する非白金系燃料電池触媒の開発をめざしている。

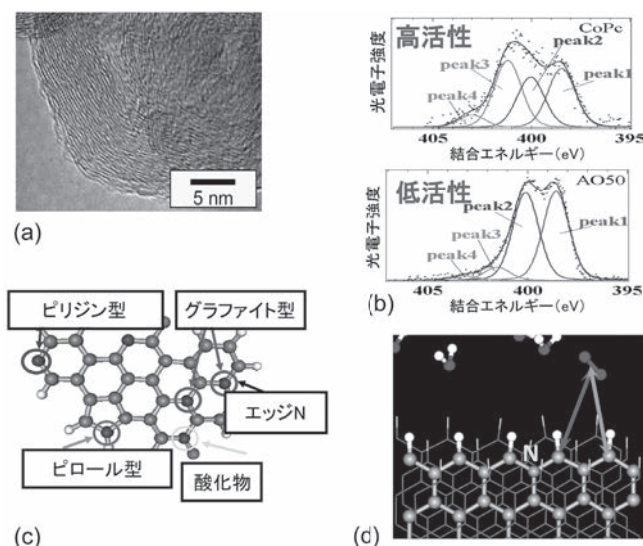


図6 (a) カーボンアロイ触媒のTEM像
(b) 高活性触媒と低活性触媒のN 1s光電子スペクトル
(c) グラフェン構造中窒素原子の化学構造(4種類)
(d) グラフェン構造ジグザクエッジへの酸素吸着(理論計算モデル)

5 まとめ

以上、放射光を用いた最先端ナノ界面評価技術の一端を紹介した。グリーンナノテクデバイスの開発においてこれら放射光表面・界面解析によって高性能化に大きく貢献する重要なポイントが解明され、この結果がデバイス作製プロセスにフィードバックされてきた。図1で示す放射光の高輝度化によって、時間分解能、角度(運動量)分解能、空間分解能、エネルギー分解能がますます向上しつつある。これを利用すれば「見えなかったものを見る」という新しい世界が開けてくる。LSI研究では「見えないものは作れない」と言われているが、逆に言う「見えれば作れる」わけである。高輝度放射光を用いて真に革新的研究、真に役に立つ研究、そして産業界に貢献できる研究を行っていきたい。

謝辞

本研究は東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻尾嶋研究室で行った研究に基づいてまとめたもので、組頭准教授、原田特任准教授、堀場助教、豊田博士、小林博士および学生たちに感謝する。また、本研究の遂行にあたり支援を頂いた半導体理工学研究センター、JST-CREST、NEDO燃料電池プロジェクト(宮田リーダー)、高エネルギー加速器研究機構PF、SPring-8に感謝する。

参考文献

- 1) 尾嶋正治：極限状態を見る放射光アナリシス，分光学会出版，(2002)。
- 2) International Technology Roadmap for semiconductors (ITRS) 2009 Edition
<http://www.itrs.net/Links/2009ITRS/Home2009.htm>
- 3) F. Pailloux, D. Imhoff, T. Sikora, A. Barthélémy, J.-L. Maurice, J.-P. Contour, C. Colliex, and A. Fert : Phys. Rev.B 66, 014417 (2002)。
- 4) A. Ohtomo and H. Y.Hwang : Nature, London, 427, 423 (2004)。
- 5) S. Toyoda, H. Kumigashira, M. Oshima, G.L. Liu, Z. Liu, and K. Ikeda : J. Surf. Anal. 15, 299-302 (2009)。
- 6) S. Toyoda *et al.*, Appl. Phys. Lett. 96, 042905 (2010)。
- 7) M. Oshima *et al.*, 218th ECS Transaction 33, 231 (2010)。
- 8) R. Yasuhara *et al.*, Appl. Phys. Lett. 95, 012110 (2009)。
- 9) K. Horiba, H. Ohguchi, H. Kumigashira, M. Oshima, K. Ono, N. Nakagawa, M. Lippmaa, M. Kawasaki, and H. Koinuma : Rev. Sci. Instrum. 74, 3406 (2003)。
- 10) K. Yoshimatsu, R. Yasuhara, H. Kumigashira and M. Oshima : Phys. Rev. Lett. 101, 026802 (2008)。
- 11) J. Ozaki *et al.*, Carbon 45, 1847 (2007)。
- 12) H. Niwa *et al.*, J. Power Sources 187, 93 (2009)。
- 13) H. Niwa *et al.*, J. Power Sources, in press.
- 14) T. Ikeda *et al.*, J.Phys.Chem.C, 112, 14706 (2008)。
- 15) S-F. Huang *et al.*, Phys. Rev.B 80, 235410 (2009)。
- 16) Y. Nabae *et al.*, ECS Transaction 25 (1) , 463 (2009)。

(2010年9月6日受付)